

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-174616  
(43)Date of publication of application : 24.06.1994

---

(51)Int.CI. G01N 1/28  
G01N 1/00  
G01N 27/62  
// H01J 49/26

---

(21)Application number : 04-351649 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL  
(22)Date of filing : 08.12.1992 (72)Inventor : OISHI SHOJI

---

## (54) SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY AND REGULATION METHOD FOR STANDARD SAMPLE USED FOR IT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a high sensitivity analysis method of very small amount sample using a secondary ion mass spectrometry and a regulation method for standard sample for quantifying analysis used for it.

**CONSTITUTION:** A method of analyzing metal components included in a sample uses a secondary ion mass spectrometry in analyzing a solid sample including metals. The secondary ion mass spectrometry is constituted of a sample regulation process in which the metal included in the sample is dissolved in liquid, solidified again and the obtained solid is sintered to form metal oxide, metal silver powder is mixed and press to form a tablet, and a sample analysis process to analyze the sample regulated as above. The standard sample regulation method for the secondary ion mass spectrometry is to solidify the dissolved metal in the solution including the metal at a specific concentration, to sinter the obtained solid to make it to metal oxide, to mix metal silver powder in this metal oxide and to press for forming a tablet.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 1966678

[Date of registration] 18.09.1995

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-174616

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 1/28		X 7519-2 J		
1/00	1 0 2 B	7519-2 J		
27/62		B 7414-2 J		
// H 0 1 J 49/26		4230-5 E		

審査請求 有 請求項の数 3(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-351649	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成4年(1992)12月8日	(72)発明者	大石 昭司 茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院 資源環境技術総合研究所内
		(74)指定代理人	工業技術院資源環境技術総合研究所長

(54)【発明の名称】 二次イオン質量分析法及びそれに用いる標準試料の調製方法

## (57)【要約】

【目的】 二次イオン質量分析法を用いた微量試料の高感度分析方法とその際の定量分析用標準試料の調製方法を提供する。

【構成】 金属含有固体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 該試料に含まれる金属分をいったん溶液化した後、再固形化し、得られた固形物を焼成することによって形成された金属酸化物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形した錠剤を得る試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法。金属を所定濃度で含有する溶液中の溶解金属を固形化し、得られた固形化物を焼成して金属酸化物となし、この金属酸化物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形して錠剤を得ることを特徴とする二次イオン質量分析用標準試料の調製方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属含有固体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 試料に含まれる金属分をいったん溶液化した後、再固形化し、得られた固形物を焼成することによって形成された金属酸化物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形して錠剤を得る試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法。

【請求項2】 金属含有液体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 試料に含まれる金属分を固形化し、得られた固形化物を焼成することによって形成された溶解金属成分に金属銀粉末を混合し、圧縮成形して錠剤を得る試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法。

【請求項3】 金属を所定濃度で含有する溶液中の溶解金属を固形化し、得られた固形化物を焼成して金属酸化物となし、この金属酸化物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形して錠剤を得ることを特徴とする二次イオン質量分析用標準試料の調製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二次イオン質量分析法及びそれに用いる標準試料の調製方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 極微量試料を高感度で分析する方法として、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry) (以下、SIMS分析法と言う) が広く行われている。この方法は、金属分析や半導体分析等に適用されているが、マイクロビームを用いているため、ダスト試料等の不均一試料を分析する場合には、試料の不均一性が二次イオン強度の変動に直接影響するという問題を生じる上、そのマイクロビームはイオンビームであるため、試料が絶縁性のものである場合には帯電して測定不能になる等の問題を生じた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、SIMS分析法において、ダスト試料のような不均一試料であってもこれを精度よく分析でき、かつ分析に際しての試料の帯電による測定上のトラブルのない方法を提供するとともに、その分析に用いる標準試料の調製方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決する手段】 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、金属含有固体試料を二

次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、(i) 試料に含まれる金属分をいったん溶液化した後、再固形化し、得られた固形化物を焼成することによって形成された金属酸化物に、金属銀粉末を混合し、圧縮成形して錠剤を得る試料工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料分析工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法が提供される。また、本発明によれば、金属含有液体試料を二次イオン質量分析法により分析してその試料に含まれている金属成分を分析する方法において、該試料に含まれる溶解金属分を固形化し、得られた固形化物を焼成することによって形成された金属酸化物に、金属銀粉末を混合し、圧縮成形して錠剤を得る試料調製工程と、(ii) このようにして調製された試料を分析する試料調製工程からなることを特徴とする二次イオン質量分析法が提供される。さらに、本発明によれば、金属を所定濃度で含有する溶液中の溶解金属を固形化し、得られた固形化物を焼成して金属酸化物となし、この金属酸化物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形して錠剤を得ることを特徴とする二次イオン質量分析用標準試料の調製方法が提供される。

【0005】 本発明の方法は、(i) 試料調製工程と、(ii) SIMS分析工程を含むものである。本発明による試料調製工程は、固体試料の場合、先ず、その固体試料中の金属分をいったん溶液化した後、その溶液化した金属を再固形化させ、得られた固形化物を焼成して金属酸化物となし、この金属酸化物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形する方法からなる。固体試料中の金属分を溶液化させるには、その試料を金属を溶解し得る溶液、例えば、硝酸や塩酸等の酸の水溶液に加えて溶解されればよい。水溶液中の酸濃度は、通常、1～50重量%、好ましくは10～20重量%である。また、金属を溶解した溶液からその溶解金属を固形化させるには、その酸性溶液を中和し、金属分の沈殿を形成すればよい。中和剤としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニア等が用いられる。この中和により生じた金属分の沈殿物は、これを液から分離した後、乾燥、焼成するが、この場合の乾燥温度は、80～150℃、好ましくは95～110℃であり、焼成温度は、250～350℃、好ましくは290～310℃である。これにより金属酸化物が得られるが、本発明では、この金属酸化物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形し、錠剤化する。金属銀粉末は、微粉末程好ましいが、一般には、その粒径が74μm以下、好ましくは43μm以下のものを使用するのがよい。金属粉末の混合割合は、金属酸化物1重量部に対し、0.1～5重量部、好ましくは0.3～2重量部の割合である。混合物を圧縮成形する場合、その圧力は、100～400kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約200kg/cm<sup>2</sup>の圧力が採用される。

【0006】 また、分析用試料が液体の場合には、溶解

する金属分を前記のようにしてアルカリで沈殿させ、得られた沈殿物を乾燥、焼成して金属酸化物とした後、この金属酸化物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形して分析用試料とすればよい。

【0007】本発明において、前記のようにして分析用試料を調製する場合、金属を含む溶液にアルカリを加えて沈殿を形成して固形化する代わりに、溶液を蒸発乾固して金属分を固形化することもできる。

【0008】SIMS分析法は、相対濃度分析法であるために、定量分析用の標準試料が必要とされる。本発明で用いる標準試料は、あらかじめ、所定金属濃度の標準溶液を作り、この溶液を用いて、前記と同様にして、溶解金属分を固形化し、これを焼成し、得られた焼成物に金属銀粉末を混合し、圧縮成形し、錠剤化することによって得ることができる。このようにして得た標準試料をSIMS分析することによって、定量分析用の検量線を得ることができる。この場合、検量線は、基準金属成分に対する他の金属成分の相対濃度と、基準金属成分のイオン強度に対する他の金属成分のイオン強度との比（イオン強度比）とを関係づけることによって作成される。標準試料中の基準金属成分としては、任意の金属成分を採用することができるが、標準試料中に鉄成分が含まれる場合には、この鉄成分を基準成分として使用するのが好ましい。また、標準試料を調製する場合に、その標準試料分析試料には含まれない他の基準物質を含有させ、この基準物質に対するイオン強度比を求め、これを検量線とすることができます。この場合には、分析試料に対しても、同様にその基準物質をあらかじめ添加して、分析する。本発明においては、試料中の基準物質の量を他の分析法によりあらかじめ定量分析しておくことにより、前記のようにして作られた検量線を用いて分析金属量を容易に得ることができる。

【0009】本発明で分析対象となる金属は、基本的には銀を除く全金属元素であるが、一般的には、Fe、Mn、Ti、V、Cr、Cu、Ni、Sn、Ga、Ta、Al、Zr、希土類等である。

#### (繰り返し精度)

鉄に対する濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	標準偏差パーセント	
	Ti (w t %)	V (w t %)
1000	1.2	1.5
3000	0.82	0.84
10000	0.24	0.56

なお、検出限界は  $S/N$  (シグナル/ノイズ比) = 2 とした場合に、Fe に対する濃度として Ti で 0.4 ppm、V で 0.9 ppm、溶液換算では Ti で 4 ppb、V で 9 ppb と高感度で分析できる事が判った。また、

#### (繰り返し精度)

鉄に対する濃度 ( $\mu\text{g/g}$ )	標準偏差パーセント	
	Ti (%)	V (%)
250	1.8	2.0

#### 【0010】

【発明の効果】本発明のSIMS分析法によれば、金属を含む試料が、ダスト試料のように不均一のものであっても、これに含まれる金属分をいったん溶液化し、均一化した後、再固形化し、焼成して均一な金属酸化物として用いることから、高精度の分析値を得ることができ。また、本発明では、この金属酸化物は、金属銀粉末を混合して用いることから、SIMS分析に際して起る試料の帶電トラブルの問題も生じない。本発明のSIMS分析法は、固体試料に限らず、液体試料に対しても適用することができ、特に、ダスト試料のように不均一試料に対しても有利に適用することができる。

#### 【0011】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 【0012】実施例1

##### (1) 標準試料の調製

金属鉄に塩酸を加え加熱溶解して鉄を 1% 含む酸性水溶液を作る。この溶液の 10 ml に分析対象金属を添加溶解させた後、アルカリとして水酸化ナトリウムの水溶液を添加中和し、pH 9 ~ 11 の条件で鉄とともに金属をそれぞれ水酸化物として共沈させ、この沈殿物を濾取り、電気炉を用いて、約 300 °C で焼成する。次に、このようにして得られた焼成物（酸化物）をメノウ乳鉢で粉碎し、さらに金属銀粉末（平均粒径約 43  $\mu\text{m}$ ）を重量比で 1 : 1 の割合で混合する。次いで、この混合粉末を約 200 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で加圧成形して、試料錠剤を作る。

##### 【0013】(2) 検量線の作成

前記で得た標準試料を SIMS で質量分析して、検量線を作製した。図 1 に分析対象金属として Ti を用いた場合の検量線を示し、図 2 に分析対象金属として V を用いた場合の検量線を示す。これらの検量線はいずれも Fe を基準物質として作製されたものである。また、前記分析における繰り返し精度は以下のように Ti で 1.2 %、V で 1.5 % 以内と良好なものであった。

前記で調製した標準試料について、測定場所と日時を変えた場合の検量線について、図 3 に Ti の例を、図 4 に V の例を示す。その際の繰り返し精度は以下の様に 2 % 以内と良好なものであった。

500	1.2	1.4
1000	0.98	1.1
3000	0.38	0.59

## 【0014】(3) ダスト試料の分析

製鉄所焼結炉集塵ダストについて本発明法で分析したと

元素名	I C P 発光分析値
F e	4.2%
M n	0.59%
T i	0.54%
V	420 ppm
C r	50 ppm

## 【図面の簡単な説明】

【図1】Feを基準物質とするTiの検量線

【図2】Feを基準とするVの検量線

【図3】図1の検量線作成に際して調製した標準試料について、測定場所と日時を変えて作成したFeを基準物

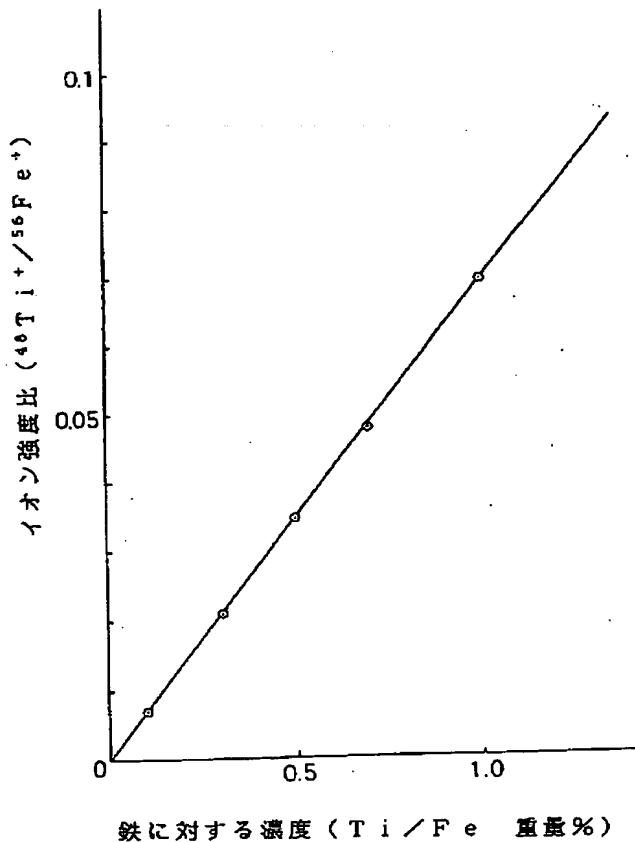
ころ、以下のように I C P 発光分光分析法の分析値と良く一致することが判った。

元素名	S I M S 分析値
F e	(4.2%)
M n	0.62%
T i	0.52%
V	510 ppm
C r	60 ppm

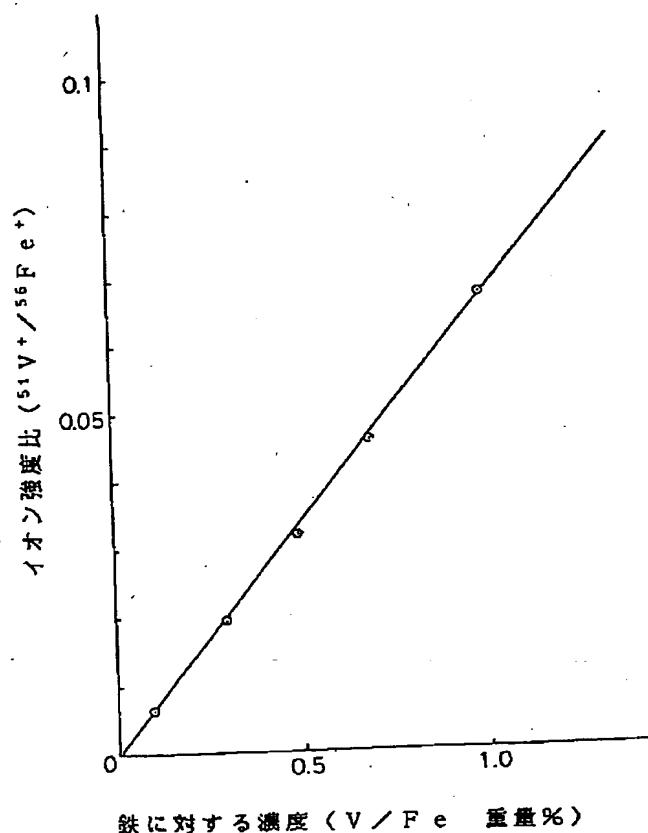
## 質とする検量線

【図4】図2の検量線作成に際して調製した標準試料について、測定場所と日時を変えて作成したFeを基準物質とする検量線

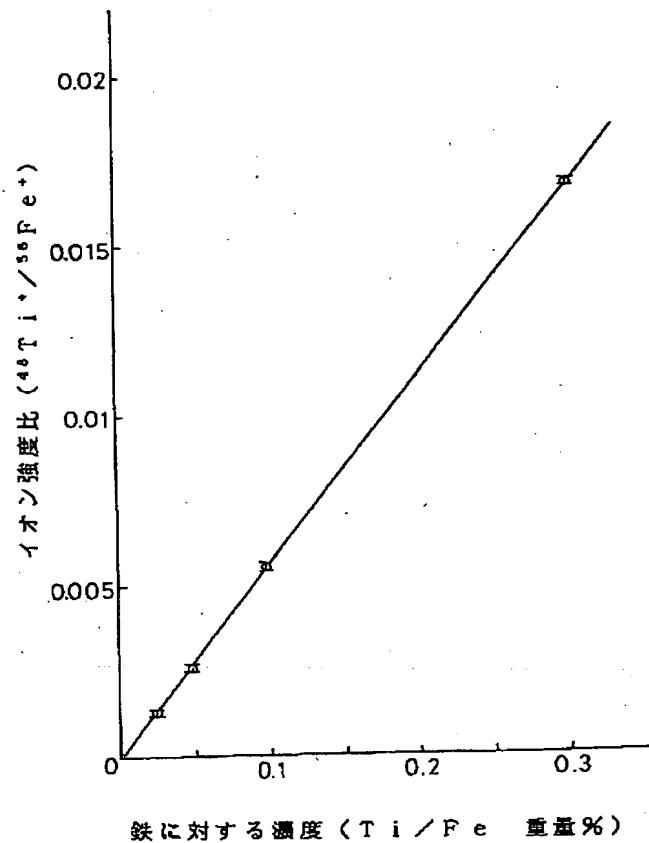
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

